DIE EINWIRKUNG MAGNESIUM-ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF INDIGO UND ARSENIGE SÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Von

Hans Kantorowicz

aus Posen.

Tag der Promotion: 4. August 1908.

250

Referenten:
Prof. Dr. E. Fischer.
Prof. Dr. W. Nernst.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Meinen lieben Eltern..

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533914_0169

Inhalt.

Seite

A. Allgemeiner Teil 7

B. Spezieller Teil:

I. Theoretischer Teil 19

II. Experimenteller Teil 26

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Indigotin . . 26

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen im Überschuß und in der Wärme auf:

a) Indigotin 36

b) *α*-Methylindol 37

c) *p*-Dimethylaminobenzaldehyd 37

d) *p*-Dimethylaminobenzoesäure 39

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf arsenige Säure 41

A. Allgemeiner Teil.

Die magnesiumorganischen Verbindungen vom Typus RMgHal haben durch die vielfache Anwendung, die sie in der Grignardschen Reaktion finden, seit einer Reihe von Jahren eine allgemeine Bedeutung erhalten. Sowohl auf dem Gebiete der Synthese, wie auch auf dem der Theorie sind sie wichtig; es sei nur an die Oxoniumformeln erinnert, die Baeyer und Villiger[1]), später Grignard aufstellten, um die Bindung des Äthers durch Magnesiumhalogenalkyl zu erklären.

Die synthetische Verwendung, die sich anfangs nur auf die Einwirkung des Grignard-Reagens auf die Carbonylgruppe erstreckte, wurde bald mannigfach erweitert und auch auf andere, an Kohlenstoff doppelt gebundene Radikale ausgedehnt. Busch[2]) gewann so aus ungesättigten Alkylidenaminen gesättigte, sekundäre Amine:

$$RCH{:}NR \longrightarrow R\overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{R_1}{\cdot}}{C}}.N\begin{matrix}\diagup MgJ\\ \diagdown R\end{matrix} \xrightarrow{+\,1\,H_2O} R\overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{R_1}{\cdot}}{C}}.N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown R\end{matrix}.$$

F. Sachs und H. Löwy[3]) stellten aus Senfölen Thioanilide nach folgender Gleichung dar:

$$C_6H_5N{:}C{:}S + CH_3MgJ$$
$$= C_6H_5N{:}C(CH_3)SMgJ \xrightarrow{+\,H_2O} C_6H_5NHC(CH_3){:}S.$$

In Rücksicht auf die unten beschriebenen Untersuchungen, die sich mit der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf heterocyclisch gebundenes Carbonyl befassen, sei im folgenden jedoch nur die Reaktion mit Ketogruppen, im speziellen mit den im Stickstoff-Kohlenstoffringe stehenden besprochen.

Magnesiumhalogenalkyl gibt bekanntlich mit Ketonen, Säureestern und Aldehyden tertiäre, bezw. sekundäre Alkohole. Die erste Syn-

---

[1]) Ber. **35**, 1202.

[2]) Ber. **37**, 2691.

[3]) Ber. **36**, 656; **37**, 874.

these dieser Art glückte Barbier[1]), als er auf Methylheptenon Jodmethyl bei Gegenwart von Magnesium einwirken ließ:

$$CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2.COCH_3 = CH_3.C(CH_3):CH.CH_2.CH_2C(OH)(CH_3).CH_3.$$

Von den zahlreichen Anwendungen dieser Reaktion sei nur noch erwähnt, daß so auch mehrwertige Alkohole dargestellt wurden. Beispielsweise gewann Zelinsky[2]) Glykole aus Diketonen und Henry[3]) Pinakone aus Ketonsäuren. Vielfach haben die bei dieser Reaktion primär entstehenden sekundären und tertiären Alkohole die Fähigkeit, Wasser abzuspalten und in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überzugehen. Oft wirkt schon das Magnesiumhalogenalkyl, namentlich wenn es im Überschuß vorhanden ist, wasserentziehend. So bildet sich aus Anisaldehyd bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid Anethol[4]) neben *p*-Methoxyphenyläthercarbinol.

Bei dem Versuch, den M. Freund und F. Mayer[5]) machten, aus Michlers Keton $CO(C_6H_4N(CH_3)_2)_2$ Alkohole vom Typus

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(OH).CH_2R$$

zu gewinnen, resultierte bei der Einwirkung von Grignardscher Lösung in der Kälte nur wieder das Ausgangsprodukt; in siedendem Äther dagegen wurde Wasser abgespalten.

Es entstanden Olefine der Formel:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C:CH_2$$

und Homologe.

Ähnlich erhielt Fellenberg[6]) aus Mesityloxyd (I) und dem Phoron (II) durch Einwirkung von $C_6H_5CH_2Mg.Cl$ ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit zwei resp. drei doppelten Bindungen:

I. $CH_3CO\,CH:C(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3C(:CH\,C_6H_5).CH:C(CH_3)_2.$

II. $[(CH_3)_2:C:CH]_2CO \longrightarrow (CH_3)_2C:CH.C(:CH\,C_6H_5).CH:C(CH_3)_2.$

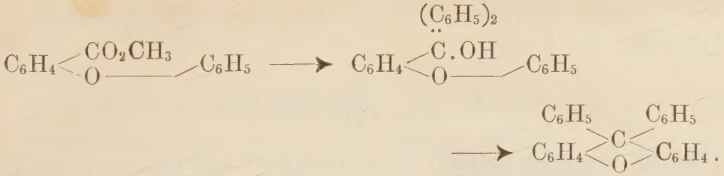
Die hierbei intermediär entstehenden tertiären Carbinole, das 2.4-Dimethylpenten-(3)-ol-(2) und das 2.4.6-Trimethylheptadien-(2.5)-ol-(4) konnte Fellenberg bei vorsichtigem Arbeiten isolieren.

Diese Fähigkeit der Carbinole, leicht Wasser abzuspalten, ist zur indirekten Synthese cyclischer Kohlenwasserstoffe vielfach verwandt worden.

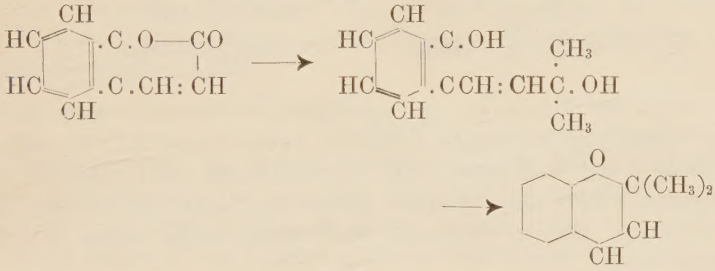
---

[1]) Compt. rend. **128**, 110.
[2]) Ber. **35**, 2138.
[3]) Compt. rend. **143**, 496.
[4]) Béhal und Tiffeneau, Compt. rend. **132**, 561; Hell, Ber. **37**, 4188.
[5]) Ber. **39**, 1117.
[6]) Ber. **39**, 2064.

F. Ullmann und G. Engi[1]) behandelten Phenyläthersalicylsäuremethylester mit $C_6H_5.Mg.Br$ und gelangten über das intermediär gebildete Phenoxytriphenylcarbinol zu 9-Diphenylxanthen:

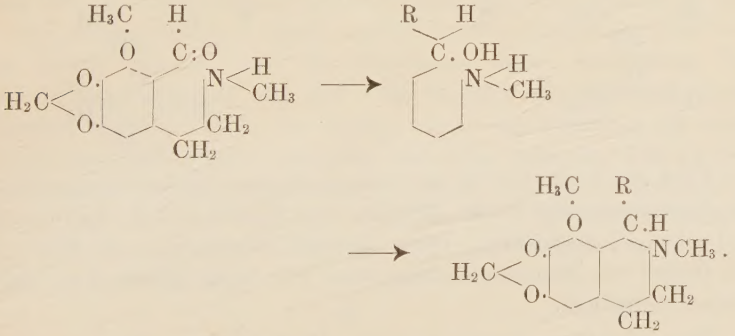


Nach Houben[2]) liefern Cumarin und CH_3MgJ nach der Gleichung:



2.2-Dimethyl-1.2-chromen.

Hierher gehört auch die Arbeit von Freund[3]), der auf Kotarnin Methylmagnesiumbromid einwirken ließ:

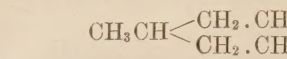


Es entstand unter Schließung des Ringes α-Methylhydrokotarnin. Die entsprechende Reaktion fanden Freund und Beck[4]) auch bei dem dem Kotarnin nahestehenden[5]) Berberinal.

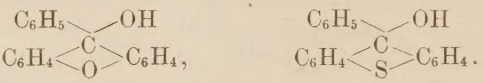
[1]) Ber. **37**, 2367.
[2]) Ber. **37**, 489.
[3]) Ber. **36**, 4257.
[4]) Ber. **37**, 4673.
[5]) Gadamer, Chem.-Ztg. **26**, 291.

Wenden wir uns nun dem Verhalten der ringförmig gebundenen Carbonylgruppe gegen Grignard-Reagens zu, so finden wir dieselbe Additionsfähigkeit wie vorher.

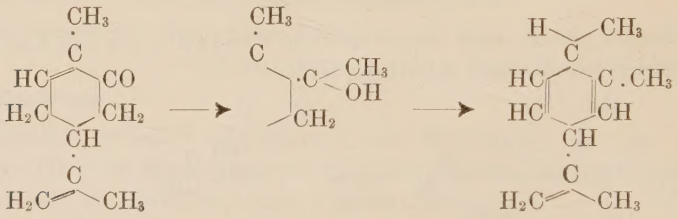
So gelangen Sabatier und Mailhe[1]) vom Methylcyclohexanon zu Alkoholen der Formel



Ähnlich erhielten Bünzly und Decker[2]) bei heterocyclisch gebundenem Carbonyl aus Xanthon und Thioxanthon:



Auch den Übergang in ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Wasserabspaltung weisen die cyclischen Verbindungen auf. So stellten H. Rupe[3]) und A. Klages[4]) aus Carvon (I) den entsprechenden ungesättigten Körper her. Klages glückte es, auch den Alkohol (II) zu isolieren. Die resultierenden Kohlenwasserstoffe nannte Klages Menthatriene.



I. II. III.

Über das Verhalten der im heterocyclischen Stickstoffring stehenden Ketogruppe sind bisher Arbeiten von Béis[5]) und F. Sachs und A. Ludwig[6]) erschienen. Diese Autoren untersuchten die Reaktion von Imiden mit Magnesiumhalogenalkyl und zwar zuerst von alkyliertem Phthalimid.

Von vornherein standen hier drei Möglichkeiten offen:

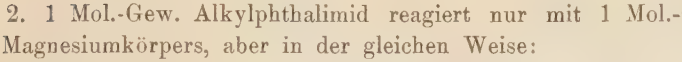
1. 1 Mol.-Gew. Phthalimid reagiert mit 2 Mol.-Gew. der Grig-

---

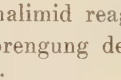
[1]) Compt. rend. **152**, 438.
[2]) Ber. **37**, 2931.
[3]) Ber. **39**, 1119.
[4]) Ber. **39**, 2306, 2360.
[5]) Compt. rend. **143**, 430.
[6]) Ber. **37**, 385.

nard-Verbindung, indem die beiden Carbonylgruppen in tertiäre Carbinolgruppen übergehen:

2. 1 Mol.-Gew. Alkylphthalimid reagiert nur mit 1 Mol.-Gew. des Magnesiumkörpers, aber in der gleichen Weise:

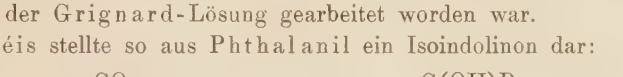


3. 1 Mol.-Gew. Phthalimid reagiert mit 1 Mol.-Gew. der Magnesiumverbindung unter Sprengung des Ringes. Hierbei entstände ein alkyliertes Acylbenzamid:



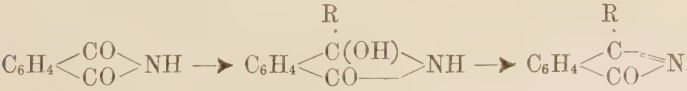
Es ergab sich bei den Versuchen, daß die Reaktion stets im Sinne des Schemas 2 vor sich ging, obwohl mit einem großen Überschuß der Grignard-Lösung gearbeitet worden war.

Béis stellte so aus Phthalanil ein Isoindolinon dar:



Gleichzeitig stellten, wie schon erwähnt, Sachs und Ludwig einige entsprechende Verbindungen und zwar des Äthylphthalimids her.

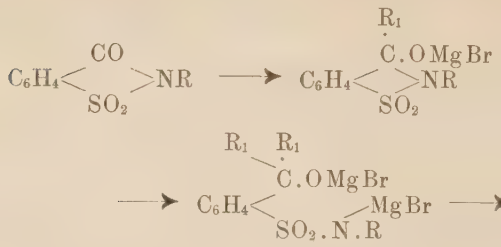
Bei diesen Arbeiten wurde am Stickstoff substituiertes Imid aus dem Grunde benutzt, weil Komplikationen durch Einwirkung der Magnesiumverbindungen auf das freie H-Atom der Stickstoffgruppe befürchtet wurden. Béis hat jedoch auch das Verhalten des nicht substituierten Phthalimids untersucht und dabei gefunden, daß die Reaktion ebenso wie oben beschrieben verläuft. Der einzige Unterschied ist der, daß unter Bildung einer doppelten Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung Wasser abgespalten wird; der Gang der Reaktion ist demnach wahrscheinlich folgender:



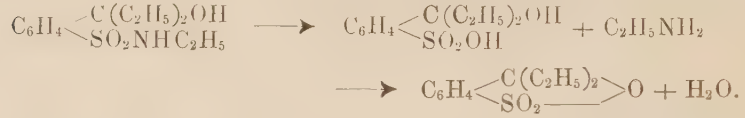
An diese Arbeiten anschließend, untersuchten F. Sachs und A. Ludwig weiterhin das dem Phthalimid so ähnliche Saccharin[1]), nachdem festgestellt worden war, daß SO_2-Gruppen mit Magnesiumverbindungen nicht reagieren. Es war somit zu erwarten, daß die Reaktion zwischen gleichen Molekülen des Grignard-Reagens und

[1]) Ber. **37**, 3252.

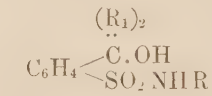
des Saccharins sich abspielen würde. Es ergab sich jedoch das überraschende Resultat, daß 1 Mol.-Gew. Saccharin — alkyliertes sowohl wie nicht substituiertes — in allen Fällen 2-mal den Rest RH addierte. Die erklärenden Formeln hierfür sind folgende:



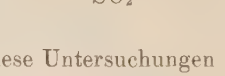
Die erste Anlagerung ist also analog derjenigen beim Phthalimid, bei der zweiten aber tritt Sprengung des Ringes an der CN-Bindung ein. Beweisend für diese Konstitutionsformeln war die Spaltung, die diese Körper durch längeres Erhitzen mit Salzsäure unter Druck erfuhren. Es bildeten sich hierbei Sulfone, z. B.



Ähnlich wie das Reaktionsprodukt des Phthalimids kann übrigens auch das Amid



Wasser abspalten und unter Ringschluß in einen Körper der Formel



übergehen.

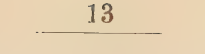
Im Anschluß an diese Untersuchungen wandte ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. F. Sachs einem anderen, die CO-Gruppe im heterocyclischen Stickstoffringe enthaltendem Körper, dem Indigo zu.

Soweit das Wesen und die Eigenschaften des Indigos für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit sind, sollen sie im folgenden erörtert werden.

In der Reihe der Farbstoffe nahm der Indigo infolge seiner Konstitution und seines chemischen Verhaltens eine Sonderstellung ein; nach neueren Untersuchungen von P. Friedländer[1]) haben wir es

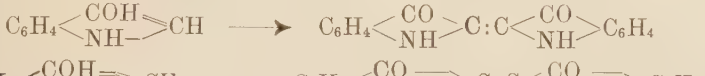
[1]) Ber. **41**, 772.

jedoch mit dem Repräsentanten einer Gruppe zu tun, die der Letztgenannte als »indigoide Farbstoffe« bezeichnet. Unter diesem Namen sind allgemein Substanzen zu verstehen, die ihren Farbcharakter der Gruppe CO.C:C.CO verdanken und die Atomgruppierung



enthalten.

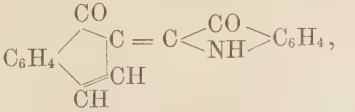
Die vorhandenenen ringförmigen Teile dieser Verbindungen können aromatischer, wie auch aliphatischer Natur sein, X und Y Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bedeuten. Von indigoartigen Farbstoffen ist seit langem der von Wichelhaus aus Naphthylglycin dargestellte Naphthalinindigo[1]) bekannt. Des weiteren ist der von Gabriel und Colman[2]) als Carbindigo bezeichnete Körper zu nennen, der aus Oxyisocarbostyril gewonnen wurde, und dessen Bildungsweise der des Indigos aus Indoxyl durchaus entspricht:



Oxyisocarbostyril. Carbindigo.

Der von Friedländer[3]) dargestellte Thioindigo ist ein Indigo, der an Stelle der Imidgruppen Schwefel enthält und aus Oxythionaphthen analog der Indigosynthese aus Indoxyl gewonnen wurde. Ihm kommt die Formel

zu. Es hat sich nun gezeigt, daß sich auch unsymmetrische Farbstoffe indigoider Konstitution darstellen lassen, und daß ferner allgemein für die Gewinnung dieser Körper Verbindungen in Betracht kommen, die, wie das Indoxyl usw., eine reaktionsfähige Gruppe $CO\,CH_2$ (oder COH:CH) ringförmig gebunden enthalten. Hierher gehören also auch α- und β-Naphthol, ferner Phenole, wie Resorcin u. a. Durch Kondensation solcher Substanzen mit cyclischen α-Diketonen und α-Ketohalogenverbindungen erhielt Friedländer, wie schon erwähnt, indigoähnliche Farbstoffe. So bildete sich aus Isatinchlorid und α-Naphthol Naphthalin-indol-indigo:

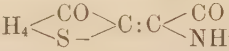


[1]) Ber. **26**, 2548.

[2]) Ber. **33**, 996.

[3]) Ann. d. Chem. **351**, 390.

aus Dibromoxythionaphthen und Indoxyl-2-Thionaphthen 2-indol-indigo:

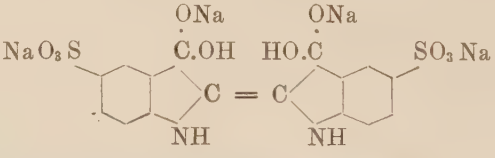


Was die Eigenschaften des Indigoblaus selbst anbelangt, so ist unter ihnen wohl die bemerkenswerteste die Additionsfähigkeit, die Indigo Wasserstoff und Alkalien gegenüber zeigt.

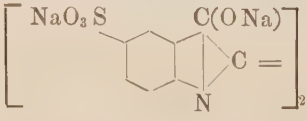
Die in der Geschichte dieses Farbstoffs bedeutsame Gewinnung der Anthranilsäure durch hohes Erhitzen mit Natron ist bekannt und soll hier nicht weiter behandelt werden.

Findet dagegen die Einwirkung in der Kälte mit sehr konzentrierter Natronlauge oder alkoholischem Ätznatron statt, so bildet sich eine Verbindung, die nach Binz ein Natriumsalz des Indigos ist. Das erste Salz dieser Art gewannen Binz und Walter[1]) aus Indigodisulfosäure. Die Analyse der grünen Verbindung machte es wahrscheinlich, daß 2 Salze neben einander gebildet werden: Indigo + 2 NaOH und Indigo + 1 NaOH. Beide werden durch viel Wasser dissoziiert, in wenig lösen sie sich mit grüner Farbe, d. i. derjenigen des Salzes. Später ist dann auch die Gewinnung des Natronindigos selbst gelungen.

Binz nimmt an, daß, wie bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Indigo vorzugsweise nur eine Hälfte des Moleküls reagiert und ein Monooxim, kein Dioxim gebildet wird, ebenso Indigcarmin zuerst mit Alkali ein verhältnismäßig stabiles Monoadditionsprodukt liefert. Dieses nimmt erst bei schärferer Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zusatz von viel konzentrierterer Lauge ein zweites Molekül NaOH auf. Für dieses Produkt stellte Binz folgende Formel auf:



Möglich wäre ja auch, daß sich unter Wasseraustritt das Natriumsalz der tautomeren Form bildet:

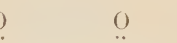


Gegen diese zweite Formel sprach aber neben dem Analysenergebnis der Umstand, daß auch *N*-Diäthylindigo, der diese Tautomerie

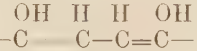
[1]) Chem. Industr. **26**, 248.

nicht besitzen kann, mit Natronlauge eine rot gefärbte Verbindung gab. Danach sprach Binz die Formel I als die wahrscheinlichere an.

P. Friedländer[1]) hat demgegenüber eine andere Theorie für die Salzbildung des Indigos aufgestellt, die sich nur auf das Monosalz bezieht. Sie beruht auf der Strukturanalogie dieses Farbstoffs mit Chinonen. Beide besitzen die Gruppe



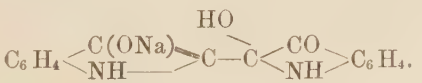
ein System von drei konjugierten Doppelbildungen, das bei der Reduktion in



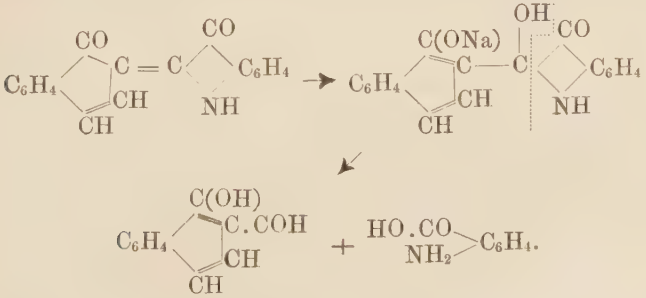
übergeht.

Bei der Einwirkung von Essigsäure[2]) entsteht aus ihm

Nimmt man an, daß die Alkaliaddition dieser Bindungsverschiebung bei den Chinonen entsprechend verläuft, so würde das Mononatriumsalz des Indigos die Formel erhalten:



Eine Stütze für diese Theorie erblickt Friedländer in dem Verhalten gegen konzentriertere Natronlauge. Hierdurch wird Spaltung bewirkt und z. B. beim Naphthalin-indol-indigo neben Anthranilsäure Oxynaphthaldehyd erhalten:



Wie diese Formel zeigt, haben also gleich dem Indigo auch die indigoiden Verbindungen Neigung zu Bindungsverschiebungen unter

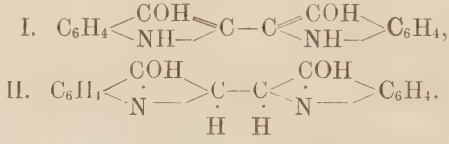
[1]) Ber. **41**, 1035.
[2]) J. Thiele, Ber. **31**, 1247.

Einwirkung von Alkali, die sich in der Bildung additioneller Natriumsalze äußert, bei den einzelnen Farbstoffen aber verschieden entwickelt ist. Bei dem eben erwähnten Naphthalin-indol-indigo ist sie so stark, daß Soda schon Lösung des Körpers bewirkt [1]). Indigo selbst wird bekanntlich erst beim Kochen mit Lauge gelöst.

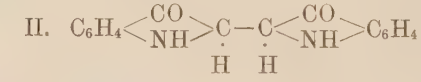
Im engen Zusammenhang mit der Frage der Alkaliaddition steht das Verhalten des Indigos gegen Reduktionsmittel.

In alkalischer Lösung wird Indigo leicht unter Entfärbung zu Indigoweiß reduziert. Die Reduktion wird durch Eisenvitriol und Kalk [2]), ferner durch hydroschwefligsaures Natron u. a. bewirkt. Indigweiß ist in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Äther löslich. Die alkalische Lösung gibt mit Metallsalzen Niederschläge, an der Luft bläut sie sich rasch unter Rückbildung von Indigo. Dasselbe geschieht auch durch Enzymwirkung bei der Gärungsküpe. Mit Bariumhydrat, Zinkstaub und Wasser auf 180° erhitzt, liefert Indigoweiß Indolin. Des weiteren entsteht Indigweiß auch in alkoholischer Lösung durch Reduktion von Indigotin mit Zinkstaub [3]).

Den beiden tautomeren Formen des Indigoblaus entsprechend läßt sich von vornherein annehmen, daß die Reduktion zu 2 Verbindungen führen kann, nämlich:

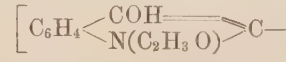


Es hat sich nun gezeigt, daß eine Addition von Wasserstoff im Sinne der Strukturformel (II) wohl stattfindet, dem betreffenden Reduktionsprodukt aber die Konstitution



statt der tautomeren Form zuzusprechen ist. Der Beweis wurde dadurch erbracht, daß beide Modifikationen in Gestalt ihrer Diacetylderivate dargestellt wurden.

I. Das β-Diacetylindigweiß,

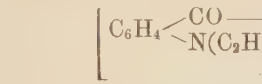


wurde von Liebermann und Dickhuth [4]) durch Reduktion von

[1]) Ber. **41**, 775.
[2]) Dumas, Ann. **48**, 257.
[3]) Binz, Runge, Ztschr. f. angew. Chem. **1900**, 416.
[4]) Ber. **24**, 4134.

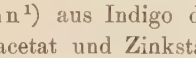
Diacetylindigo mit Phenylhydrazin gewonnen. Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen geht aus der Löslichkeit in kalter Kalilauge hervor, sowie ferner daraus, daß der Körper das unten beschriebene Tetraacetylindigweiß gibt.

II. Das α-Diacetylindigweiß,



erhielt Liebermann[1]) aus Indigo durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub. Es ist unlöslich in Alkali.

Neben diesen beiden Acetylderivaten des Indigweiß ist noch ein drittes, das schon erwähnte Tetraacetylprodukt,



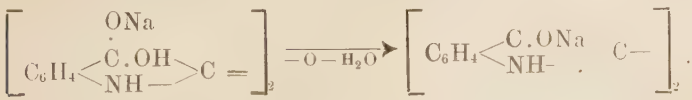
bekannt, das auch direkt aus α-Diacetylindigo durch Behandeln mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen wird.

Der α-Diacetylindigo selber wurde von Liebermann und Dickhuth[2]) aus Indigo hergestellt, indem dieser mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid oder mit Anhydrid und Salzsäure — die die Bildung von Acetylchlorid in umkehrbarer Reaktion bewirkt — gekocht wurde; Essigsäureanhydrid allein verändert Indigotin nicht, da der agierende Teil das Acetylchlorid ist. Auffallend ist der starke Farbenumschlag vom blauen Indigo zum carminroten Diacetylderivat.

Während so die Konstitution des Indigweiß als sicher gestellt gelten kann, hat der Gang der Reduktion noch keine völlige Erklärung gefunden.

Binz[3]) hat nämlich für den Reduktionsverlauf bei der Indigweißherstellung eine Theorie aufgestellt, die sich auf das bereits besprochene Natriumsalz $C_{16}H_{22}N_2O_2 + 2\,Na.OH$ stützt.

Schon Liebig und Löwenthal hatten Bedenken gegen die Annahme bloßer Wasserstoffaddition geäußert und darauf hingewiesen, daß die Reduzierbarkeit des Indigos mit Traubenzucker und Alkali eher für die Sauerstoffentziehung zu sprechen schien. Binz entwickelte in diesem Sinne die Entstehung des Indigweiß folgendermaßen: Wie oben dargelegt wurde, bildet sich in alkalischer Lösung das Natriumsalz des Indigos. Durch Sauerstoffentziehung und Abspaltung von Wasser entsteht daraus Indigweißnatrium:



[1]) Ber. **21**, 442.

[2]) Ber. **24**, 4130.

[3]) Chem. Industr. **26**, 252.

Mit diesen Formeln kann allerdings das Indigweiß der Enolform, aber wohl nicht das der Ketoform erklärt werden.

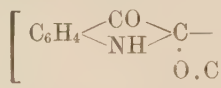
Im Hinblick auf unten beschriebene Verbindungen seien hier noch einige Derivate des Indigos beschrieben.

Ein Diäthylindigo,

entsteht aus Äthylpseudoisatinäthyloxim mit Ammoniumsulfhydrat[1]).

Ein Indigomonooxim stellten Thiele und Picard[2]) aus Indigo und alkalischer Hydroxylaminlösung her. Bemerkenswert hierbei ist, worauf schon oben hingewiesen wurde, daß kein Dioxim bekannt ist, die beiden Hälften des Indigomoleküls also nicht in gleichem Maße reaktionsfähig sind.

Ein an der doppelten Bindung oxydierter Indigo existiert in Form seiner Diacetylverbindung. Dieses Diacetyldioxyindigotin,



wird aus Indigotin gewonnen, indem dieses mit Eisessig zerrieben und mit Kaliumpermanganat oxydiert wird[3]).

Mit Schwefelsäure gibt Indigo bekanntlich nur am Kern substituierte Sulfonsäuren. Die Monosäure entsteht durch Vitriolöl[4]). Sie ist purpurfarben.

Die Indigodisulfonsäure entsteht beim Behandeln des Indigos mit rauchender Schwefelsäure. Sie ist eine amorphe, blaue Masse.

Bei längerer Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure bildet sich eine Tetrasulfonsäure, deren Natriumsalz in braunroten Blättchen gewonnen worden ist.

---

[1]) Baeyer, Ber. **16**, 2202.

[2]) Ber. **31**, 1252.

[3]) Marchlewski, Radcliffe, Journ. für prakt. Chem. **58**, 103.

[4]) Berzelius, Jahresb. **4**, 190; **7**, 262.

B. Spezieller Teil.

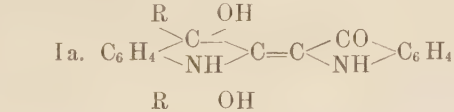
I. Theoretischer Teil.

Es wurde bisher angenommen, daß mit Magnesiumhalogenalkyl allgemein nur solche Körper zu reagieren vermöchten, die sich in Lösung, sei es in Äther, sei es in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Anisol usw., befänden. Jedoch, dies ist nicht der Fall. Denn auch das so unlösliche Indigotin trat, in fester Form in Grignard-Lösung eingetragen, momentan in Reaktion. Das gleiche Verhalten zeigte arsenige Säure. Ich erhielt aus Indigotin Verbindungen mit der empirischen Zusammensetzung

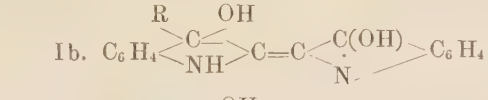
$$C_{16}H_{22}N_2O_2 + H.R$$
(Indigo)

Diese Addition eines Kohlenwasserstoffmoleküls entspricht der normalen Grignard-Reaktion, wie sie beispielsweise bei der Bildung tertiärer Alkohole aus Ketonen stattfindet.

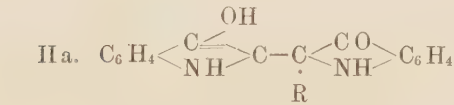
Für die Konstitution der erhaltenen additionellen Produkte kommen folgende Formeln in Betracht:



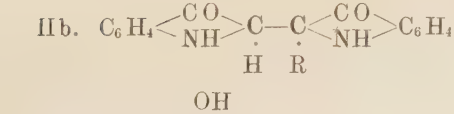
Ia.



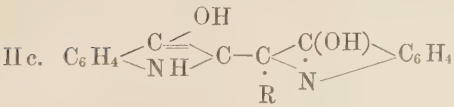
Ib.



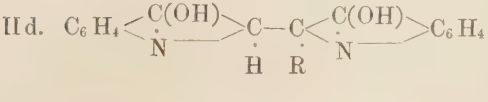
IIa.



IIb.



IIc.



IId.

Nach der Formel Ia ist der Rest RH an eine Ketogruppe, nach IIa an das System $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\cdot\cdot}}{C}-C=C-$ in 1.4-Stellung getreten.

Die unter Ib angegebene Struktur ist, wie ersichtlich, mit Ia tautomer in bezug auf das Wasserstoffatom der Imidgruppe, ebenso IIc mit IIa, IId mit IIb. Ferner ist IIb mit IIa tautomer bezüglich des Wasserstoffs der C(OH)-Gruppe.

Bevor in die Diskussion dieser Formeln eingetreten wird, mögen hier einige Derivate der Additionsprodukte besprochen werden, die für die Feststellung der Konstitution nicht unwesentlich sind.

1. Bei der Herstellung des gelben Körpers $C_{22}H_{16}N_2O_2 + R.H$ wurde als Nebenprodukt auch eine weiße Verbindung gewonnen, die einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser gegen das erste Produkt aufwies. Da sie ferner in Lauge und Ammoniak löslich war, sich aus dieser Lösung ausfällen ließ und schließlich auch ein Silbersalz bildete, ist sie als eine Säure anzusprechen. Wie der Versuch ergab, entsteht dieser Körper aus dem ersten (gelben) Produkt beim Kochen mit Kalilauge und verdünntem Alkohol.

2. Mit Säuren, wie konzentrierte Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, bildet das gelbe Produkt Salze unter Vereinigung von 2 Molekülen der Verbindung mit 1 Molekül Säure und unter Austritt von 2 Molekülen Wasser. Hierbei ging die leuchtend gelbe Färbung des additionellen Körpers in ein dunkles Grün über. Daß hier sicher nur eine Salzbildung und keine anderweitige Veränderung der Verbindung vorliegt, geht aus der Rückbildung des Ansgangproduktes hervor, die mit Lauge bei Zusatz von wenig Alkohol momentan in der Kälte erfolgt.

3. Der gelbe Körper ist in kalter, schwach alkoholischer Kalilauge löslich.

4. Durch Permanganat wurden 2 Hydroxylgruppen eingeführt, was auf die Existenz einer doppelten Bindung schließen läßt.

5. Mit Jodäthyl wurde ein Diäthylderivat des Additionsproduktes gewonnen.

Bei den obenstehenden Konstitutionsformeln war die stillschweigende Voraussetzung gemacht worden, daß keine Komplikationen an der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung eingetreten waren. Einen strikten Beweis hierfür bietet ja die Darstellung des Diäthylderivates nicht; denn es könnte die Äthylierung auch in der C(OH)-Gruppe — man vergleiche z. B Formel IIc — stattgefunden haben. Dagegen spricht jedoch folgendes. Wir hatten zwar im allgemeinen Teil beim Saccharin eine Reaktion am Stickstoffatom des heterocyclischen Ringes kennen gelernt, dort hatten aber 2 Moleküle der Grignard-Lösung mit 1 Mole-

kül reagiert. Im vorliegenden Falle kommt nur 1 Molekül der Magnesiumverbindung auf 1 Molekül Indigo. Daß nun aber an der Stickstoff-Kohlenstoffverbindung die Reaktion eintreten sollte und am Carbonyl nicht — eine dritte Möglichkeit gibt es nicht —, ist äußerst unwahrscheinlich.

Was nun die obenstehenden 6 verschiedenen Formeln anbelangt, die sich zum Teil aus den Tautomerieverhältnissen des Indigos ergeben, so spricht gegen IIb und IId zunächst das Vorhandensein einer doppelten Bindung im Reaktionsprodukt, wie sie durch Permanganat nachgewiesen wurde. Ferner läßt sich keine plausible Erklärung dafür finden, wie im Falle der Formel IId die Säure durch Aufnahme von Wasser entstehen soll. Speziell gegen IIb spricht die Löslichkeit des Körpers in Alkali, die Hydroxyle erwarten läßt.

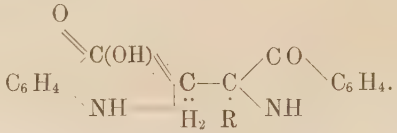
Die Formel Ib würde die Bildung eines *N*-Monoäthyl- oder eines Triäthylderivates verständlich machen; daß aber einerseits die Äthylierung der Imidogruppe und andererseits diejenige nur eines der beiden Hydroxyle zu dem gewonnenen Diäthylprodukt geführt haben soll, ist kaum anzunehmen. Derselbe Einwand ist gegen IIc zu erheben.

Danach bleiben noch die beiden Formeln Ia und IIa[1]) zu diskutieren. Es mag hier erwähnt sein, daß in der letzteren die Bindungsverschiebung und die Art der Addition der Theorie Friedländers für die Alkaliaddition, die oben ausführlich behandelt worden ist, entspricht.

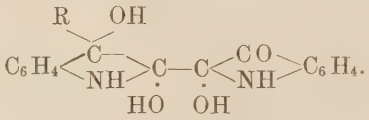
Mit Formel IIa stehen die Analysenergebnisse des Permanganatproduktes — es wurden die Dioxyderivate von $C_{22}H_{16}N_2O_2 + C_2H_6$ und $C_{22}H_{16}N_2O_2 + C_6H_6$ hergestellt — nicht im Einklang. Denn in diesem Falle müßte bei der Oxydation eine der 2 sich anlagernden Hydroxylgruppen an die C(OH)-Gruppe treten. Da aber Körper, die eine Gruppe $C(OH)_2$ enthalten, für gewöhnlich unter Wasserabspaltung in eine ketonartige Verbindung überzugehen pflegen, so wäre auch hier der Austritt von Wasser wahrscheinlich. Nach den gefundenen Analysenwerten geschah dies nicht. Für die Strukturformel IIa

[1]) Nach Formel IIa wäre die Addition von RH an die Enden des konjugierten Systems O:C — C:C— erfolgt. Eine derartige Reaktion hat E. P. Kohler (Amer. Journ. **31**, 642) festgestellt, als er aus einer α,β-ungesättigten Verbindung, dem Benzalacetophenon, das Diphenylstyrilcarbinol, $(C_6H_5)_2(C_6H_5CH{:}CH)C(OH)$, gewinnen wollte. An Stelle dieses tertiären Alkohols erhielt er jedoch das isomere β,β-Diphenylpropiophenon, $(C_6H_5)_2.CH — CH_2.CO.C_6H_5$. Die Anlagerung war also an den Enden des konjugierten Systems erfolgt: $(C_6H_5)_2CH.CH{:}C(OMgBr).C_6H_5$.

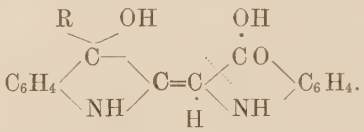
spricht dagegen die leichte Salzbildung mit Alkali. Auch die Entstehung der Säure wäre gut zu erklären:



Die Formel Ia ist die einzige, die das Oxydationsergebnis mit Permanganat verständlich macht:



Ferner stehen die Alkalilöslichkeit und die Einführung zweier Äthylgruppen mit ihr in Einklang, ebenso die Salzbildung mit Säuren. Die Bildung der weißen Säure aus dem Additionsprodukt hat man sich vielleicht so vorzustellen:



Die Versuche, die gemacht worden sind, durch Spaltung des Moleküls die Konstitution eindeutig festzustellen, haben zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Während einerseits konzentriertes, wäßriges Alkali nur eine geringe Verharzung bewirkte, veränderte alkoholisches Ätznatron die gelbe Verbindung ebenso wenig, wenn man von dem in geringer Menge gebildeten weißen Produkt absieht. Konzentrierte Salpetersäure wirkte lebhaft auf den Körper unter Bildung einer hellgelben Verbindung ein. Die Analysenzahlen gaben aber keinen Aufschluß und wechselten bei geringen Änderungen der Versuchsanordnung. Es lag also wohl kein einheitlicher Körper vor.

Alle erhaltenen Verbindungen der Formel $C_{22}H_{16}N_2O_2 + RH$ waren leuchtend gelbe Körper. Sie hatten keinen Schmelzpunkt, sondern nur einen Zersetzungspunkt, ließen sich umlösen, wurden aber nur amorph erhalten. Sie sind besser als Indigo, jedoch immerhin ziemlich schwer löslich.

Daß Indigo trotz seinen 2 Ketogruppen nur mit 1 Molekül Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion trat, findet zwar seine Präzedenzfälle in den schon erwähnten Bildungen eines Monooxims und eines Mononatriumsalzes. Gleichwohl lag es nahe, zu versuchen, ob nicht auch ein zweites Molekül des Grignard-Körpers vom Indigotin aufge-

nommen werden könnte. Wir wandten das von Klages[1]) beschriebene Verfahren an, nach dem man das magnesiumhaltige Reaktionsprodukt einige Stunden auf 100° mit überschüssigem Magnesiumhalogenalkyl erhitzt. Der erwartete Körper entstand nicht. Wir wandten uns sodann, veranlaßt durch die Frage, ob die Verbindung $C_{22}H_{16}N_2O_2 + RH$ durch Addition von RH an die doppelte Kohlenstoffverbindung entstanden sei, der Untersuchung zu, ob überhaupt die doppelte C : C-Bindung Magnesiumalkylhalogenid zu addieren vermag. Ein Versuch mit α-Methylindol fiel negativ aus. Wir untersuchten ferner zu demselben Zwecke ungesättigte, sauerstofffreie Derivate des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds, die Franz Sachs und Ludwig Sachs[2]) dargestellt hatten.

Diese Autoren hatten nämlich aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Magnesiumhalogenalkyl das entsprechende Carbinol und aus diesem durch Wasserabspaltung einen ungesättigten Körper erhalten, z. B.:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CHO \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_4CHOH.CH_2.C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH{:}CH.C_6H_5.$$

Diese Stilbenverbindung wie auch andere entsprechende ungesättigte Produkte erhielten F. Sachs und L. Sachs durch Vakuumdestillation der bezüglichen Carbinole. Als sie nun versuchten, die ungesättigten Verbindungen aus den Carbinolen nach dem Verfahren von Klages zu gewinnen, erhielten sie nicht den gesuchten, sondern einen um 1 RH reicheren Körper[3]).

Sie erklärten diesen Vorgang in folgender Weise:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH(OMgBr).R + RMgBr$$
$$= (CH_3)_2NC_6H_4CHRR + MgO + MgBr_2.$$

Würde Magnesiumhalogenalkyl an die doppelte Bindung addiert werden können, so würde der Verlauf der Reaktion auch in solcher Art möglich, z. B.:

$$(CH_3)_2NC_6H_4CH.(OH).CH_2.CH_3$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4CH{:}CH.CH_3$$
$$(CH_3)_2NC_6H_4CHR.CH_2CH_3.$$

Dem Carbinol würde also zunächst durch das Grignard-Reagens Wasser entzogen, und die entstandene ungesättigte Verbindung würde RH an die doppelte Bindung addieren.

---

[1]) Ber. **35**, 2630.
[2]) Ber. **38**, 511.
[3]) Ber. **38**, 517.

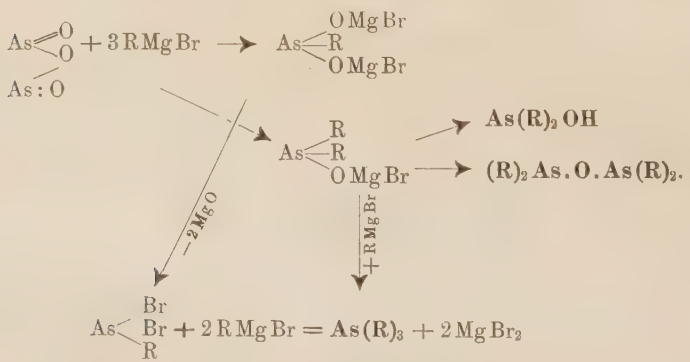
Die Versuche, die nach dem Verfahren von Klages angestellt wurden, ergaben aber, daß die betreffenden ungesättigten Körper mit Magnesiumhalogenalkyl nicht reagierten; dasselbe Ergebnis hatten, beiläufig bemerkt, auch schon frühere Untersuchungen von Kohler gehabt. Der Sauerstoff ist also der Träger dieser Grignard-Reaktion.

Dementsprechend gelang es, aus der *p*-Dimethylaminobenzoesäure, die um 1 O reicher als der Aldehyd ist, einen Körper $(CH_3)_2NC_6H_4C(R)_3$ zu erhalten, also ein Radikal mehr als beim Aldehyd einzuführen.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Indigo, obwohl in fester Form angewandt, mit Magnesiumverbindung vorzüglich reagierte, lag es nahe, auch das Verhalten anderer, unlöslicher Substanzen zu untersuchen.

Es wurde nun arsenige Säure auf Magnesiumhalogenalkyl einwirken gelassen, um arsenhaltige, organische Körper zu gewinnen, eine Gruppe, die wegen ihrer therapeutischen Verwertung jetzt wieder von Bedeutung ist. Analog dem Verhalten des Indigotins ging die arsenige Säure sofort in Lösung. Die Reaktion verlief bei den verschiedenen angewandten Halogenverbindungen in verschiedenem Sinne. So trat bei Anwendung von Magnesiumbrombenzol, wenn nur in der Kälte gearbeitet wurde, Bildung von Diphenylarsenoxyd, in der Hitze dagegen diejenige von Triphenylarsin ein. $C_6H_4(CH_3)MgBr$ gab nur Tritolylarsin, während Benzylmagnesiumchlorid eine Verbindung lieferte, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_6H_5CH_2)_2As.OH + H_2O$ hat.

Die Entstehung dieser Körper ist vielleicht auf folgende Weise zu erklären:



Die gewonnenen Verbindungen waren schön krystallisiert und zeigten die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Sie wurden bisher nach folgendem Verfahren erhalten:

Triphenylarsin wird durch längeres Erhitzen von Phenylarsenoxyd auf 180—200°[1]) nach der Gleichung

$$3\,C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

gewonnen, ferner durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Chlorbenzol oder Brombenzol, Arsentrichlorid und Äther[2]). Schließlich entsteht es auch in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorür aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $C_6H_5AsCl_2$. Triphenylarsin ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Sein Schmelzpunkt ist 58—59°.

Diphenylarsenoxyd entsteht beim Erhitzen von Diphenylarsenchlorür mit alkoholischer Kalilauge[3]). Es bildet Krystallwarzen vom Schmelzpunkte 91—92°.

Tritolylarsin gewannen Michaelis und La Coste[4]) durch Erhitzen von Tolylarsenoxyd. Ferner entsteht es bei der Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Arsentrichlorid und *p*-Bromtoluol[5]).

Aus Äther krystallisiert es in ziemlich großen Krystallen vom Schmelzpunkte 146°.

Schließlich ist noch seine Bildung aus Ditolylarsenoxyd (Schmp. 98°) zu nennen.

Ein Dibenzylarsenoxyd existiert bisher nicht.

Tribenzylarsin entsteht beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Benzylchlorid, Arsentrichlorid und Äther[6]). Es krystallisiert aus Alkohol in monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkte 104°.

---

[1]) La Coste, Michaelis, Ann. **201**, 237.

[2]) Michaelis, Reese, Ber. **15**, 2876; Philips, Ber. **19**, 1031; Michaelis, Ann. **321**, 160.

[3]) La Coste, Michaelis, Ann. **201**, 230.

[4]) Ann. **201**, 252.

[5]) Michaelis, Ann. **321**, 200.

[6]) Michaelis, Paetow, Ann. **233**, 62.

II. Experimenteller Teil.

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Indigotin.

Indigotin und Magnesiumbrombenzol.

3 g Magnesium wurden in 19.6 g Brombenzol und 60 ccm absolutem Äther unter Hinzufügung einer Spur Jod gelöst, wobei Kühlung notwendig war. Dann wurden 4.5 g Indigotin ($^1/_7$ der Theorie) allmählich zugegeben. Es trat momentane Lösung des Indigos mit tiefbrauner Farbe unter Aufkochen ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, sodann der Äther abdestilliert, mit Wasser unter Kühlung zersetzt und verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Nachdem Diphenyl mit Wasserdampf abgeblasen worden war, wurde die saure Flüssigkeit filtriert, der dunkel gefärbte Niederschlag mit essigsäurehaltigem Wasser, schließlich mit reinem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit sehr schwacher alkoholischer Kalilauge so lange extrahiert, bis der ungelöste Teil rein blau erschien. In das braunrote Filtrat wurde Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung eines braunroten Körpers eingeleitet, dessen Filtrat mit Essigsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag gab.

Ausbeute vom roten Körper: 4.6 g = 77 % der Theorie.

Ausbeute vom 2. Produkt: 0.2 g.

Mehr als $^1/_7$ der theoretischen Menge an Indigo waren mit der Magnesiumbrombenzollösung nicht in Reaktion zu bringen. Der Überschuß blieb unverändert. Bei späteren Versuchen wurde vom Doppelten der oben angegebenen Mengen ausgegangen.

I. Das rote Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wenig, in Amylalkohol gut löslich. Es wurde zunächst aus Amylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt vor dem Umkrystallisieren 198°, nachher 225°. Es ist zu bemerken, daß bei dieser Temperatur der Körper, wie auch die unten beschriebenen, sich zu zersetzen beginnt. Der Zersetzungspunkt liegt bei langsamem Erhitzen höher als bei schnellem.

Da der Körper noch zu viel Verunreinigung — wahrscheinlich MgO — enthielt und zu niedrige Analysenwerte gab, wurde er nunmehr aus absolutem Alkohol und danach aus Aceton mit sehr schlechter Ausbeute umkrystallisiert. Schmp. 231°.

a) Aus Amylalkohol:

0.1710 g Sbst.: 0.4803 g CO_2, 0.0742 g H_2O, 0.0024 g Rückstand.

0.1107 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 77.60, H 4.74, N 8.25.

Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. » 77.69, » 4.93, » 8.37.

Ohne » » » » » 76.62, » 4.86, — .

b) Aus Alkohol:

0.1822 g Sbst.: 0.5140 g CO_2, 0.0731 g H_2O, 1.13 % Rückstand.

Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. C 77.84, H 4.54.

Ohne » » » » » 76.95, » 4.49.

c) Aus Aceton:

0.1940 g Sbst.: 0.5472 g CO_2, 0.0904 g H_2O, 0.76 % Rückstand.

Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. C 77.53, H 5.25.

Ohne » » » » » 76.93, » 5.21.

II. Der hellgelbe, aus dem Filtrat des roten erhaltene Körper ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Benzol und Chloroform in der Wärme löslich. Schmp. 198°.

Die Säure entsteht durch Wasseranlagerung aus dem roten Körper. Denn wenn dieser, nachdem er mit Alkohol ausgekocht worden war, um eventuell vorhandene Säure zu entfernen, lange mit Kalilauge und Alkohol gekocht, mit CO_2 gefällt wurde, so gab das Filtrat mit Essigsäure wiederum den weißen Körper.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform schmolz das weiße, staubförmige Produkt bei 228° scharf.

1. 0.1899 g Sbst.: 0.4960 g CO_2, 0.0761 g H_2O.
   0.1317 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 755 mm).
   $C_{22}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 73.70, H 5.06, N 7.84.
   Gef. » 71.35, » 4.48, » 7.83.
2. 0.0599 g Sbst.: 0.1565 g CO_2, 0.0247 g H_2O.
   0.1020 g Sbst.: 6.9 ccm N (17.5°, 770 mm).
   Gef. C 71.25, H 4.58, N 7.93.

Die Substanz wurde in Wasser aufgeschlemmt und tropfenweise unter Schütteln Ammoniak bis zur Lösung zugegeben. Nach dem Filtrieren wurde, ebenfalls allmählich, mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure gefällt. Es wurde ca. $^1/_2$ Stunde absitzen gelassen, dann filtriert und gewaschen. Die Ausbeute — 0.3 g aus 0.25 g der Säure — ist quantitativ. Im Filtrat entstand mit Salpetersäure nur eine schwache Trübung.

Das Silbersalz gab nun befriedigende Werte für C.

1. 0.1839 g Sbst.: 0.3827 g CO_2, 0.0468 g H_2O, 0.0429 g Ag.
2. 0.1348 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.0352 g H_2O, 0.0320 g Ag.

$C_{22}H_{17}O_3N_2Ag$. Ber. C 56.75, H 3.69, Ag 23.20.

Gef. » 56.75, » 2.85, » 23.33.

» » 56.77, » 2.92, » 23.74.

Versuche mit dem roten Phenylprodukt.

Die Gewinnung des salzsauren Salzes durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung gelang nicht; ebenso mißglückte ein Versuch der Alkylierung mit Diazomethan, das nach der Vorschrift von Schreiner und v. Pechmann aus chlorkohlensaurem Äthylester bezw. Nitrosomethylurethan hergestellt wurde. Beim Einleiten der gelben Dämpfe in die ätherische Lösung trat keine Reaktion ein.

Bei einem Reduktionsversuch mit Zinkstaub in heißer Eisessiglösung wurde im violetten Filtrat ein blauer Körper mit Wasser gefällt, der später mit Eisessig allein gewonnen wurde und sich als ein Acetylprodukt herausstellte, identifiziert durch den Schmelzpunkt.

Acetylierung mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (10 %).

1 g Substanz wurde im Kölbchen 6 Stunden mit ca. 50 ccm Eisessig und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (Steigrohr) gekocht. Die braunrote Farbe schlug sehr bald in violett um.

Dieses schon erwähnte blaue Zwischenprodukt konnte nicht umkrystallisiert und deshalb nicht analysenrein erhalten werden. Schmp. 199°.

Bei weiterem Kochen ging die violette Farbe in ein dunkles Braun über. Die Lösung wurde nun in eiskaltes Wasser gegossen. Es fiel ein hellgrüner, flockiger Niederschlag. Ausbeute 1 g, Schmp. (Dunkelfärbung) 149°.

Die Verbindung ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, unlöslich, auch in der Wärme, in Ammoniak und Kalilauge.

Umkrystallisiert wurde aus Alkohol derart, daß die heiße Lösung filtriert, aufgekocht und mit Wasser bis zu beginnender Trübung versetzt wurde. Beim Erkalten fiel die Substanz dunkelgrün aus. Schmp. 149°. Ausbeute 0.7 g.

Die Krystallform war nicht wahrnehmbar.

1. 0.1349 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 761 mm).
2. 0.1962 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 777 mm).

Ber. N 7.97.
Gef. » 7.95, 7.61.

1. 0.1895 g Sbst.: 0.5444 g CO_2, 0.0859 g H_2O.
2. 0.1978 g Sbst.: 0.5694 g CO_2, 0.0813 g H_2O.

$2[C_{22}H_{16}N_2O_2]-H_2O + CO\,CH_2$. Ber. C 78.36, H 4.58.
Gef. » 78.35, » 5.07.
» » 78.51, » 4.60.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure.

1 g des Phenylkörpers wurde unter Eiskühlung in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, in der er sich mit tiefgrüner Farbe löste.

Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit in stark gekühltes Wasser eingetropft. Es fiel ein dunkelgrüner Niederschlag. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Aceton usw., wenig in Alkohol und Eisessig, gut in Pyridin und Kalilauge + Alkohol.

Da Umkrystallisieren nicht möglich war, wurde die Substanz zuerst in Pyridin gelöst und mit Äther gefällt. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, dann Wasser, resultierte jedoch ein unreines, mißfarbiges Produkt. Es wurde deshalb zur Reinigung wiederum in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und wie beim ersten Male mit Wasser gefällt und gewaschen.

Das Salz löst sich in Alkalien bei Zusatz von wenig Alkohol mit gelber Farbe auf, wird also wieder in die Base zurückverwandelt. Dies beweist, daß tatsächlich ein Sulfat vorliegt.

Ausbeute 0.75 g, kein Schmelzpunkt. Die Substanz war sehr schwer verbrennbar.

1. 0.1435 g Sbst.: 0.3709 g CO_2, 0.0568 g H_2O.
2. 0.1356 g Sbst.: 0.3526 g CO_2, 0.0573 g H_2O.

$C_{44}H_{30}N_4SO_6$. Ber. C 71.11, H 4.07.
1. Gef. » 70.49, » 4.43.
2. » » 70.92, » 4.73.

0.1876 g Sbst.: 0.0610 g $BaSO_4$.
Ber. S 4.32.
Gef. » 4.47.

0.1890 g Sbst.: 11.8 ccm N (23°, 758 mm).
Ber. N 7.56.
Gef. » 7.06.

Für $2[C_{22}H_{16}N_2O_2] - H_2O + H_2SO_4 = C_{44}H_{32}O_7SN_4$ sind die berechneten Werte:
C 69.43, N 7.39,
H 4.24, S 4.22.

Versuche, die Hydroxylgruppe zu methylieren, bezw. benzoylieren.

A. Die Substanz wurde in ziemlich viel Dimethylsulfat gelöst und unter Kühlung Kalilauge allmählich zugegeben. Da in der Kälte keine Reaktion eintrat, wurde erhitzt. Die Farbe schlug in violett um. Es wurde Wasser zugegeben, Dimethylsulfat weggekocht. Der teilweise harzig ausfallende Körper war durch unangegriffene Substanz verunreinigt und konnte nicht umkrystallisiert werden.

B. Nach der Vorschrift von Skraup wurden 0.5 g mit 1.35 g Natronlauge (7 Mol.-Gew.) und 1 g Benzoylchlorid (1 Mol.) allmählich vermischt, gekühlt und geschüttelt. Die Substanz war vorher mit Aceton, in dem sie etwas löslich ist, aufgeschwemmt und mit Wasser überschichtet worden. Eine Reaktion blieb aus.

Oxydationsversuch mit Salpetersäure.

Nachdem sich salpetrige Säure zur Oxydation der Phenylverbindung als zu schwach erwiesen hatte, wurde die Substanz (2 g) nach und nach in konzentrierte Salpetersäure eingetragen, in der sie sich unter Entwicklung brauner Dämpfe und schwacher Erwärmung mit braunroter Farbe löste. Die Flüssigkeit wurde in eiskaltes Wasser hinein filtriert. Es fiel ein schwach gelber Niederschlag, der gewaschen und getrocknet wurde.

Ausbeute 1.2 g. Schmp. 105° (Zersetzung). Der Körper zersetzte sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und konnte wegen seiner leichten Löslichkeit in sonstigen Lösungsmitteln nur durch Umfällen aus Salpetersäure gereinigt werden. Die Analysen ließen ein einheitliches Produkt nicht erkennen. Auch die im Vakuum bei 56° getrocknete Substanz lieferte keine brauchbaren Werte.

Oxydation mit Permanganat.

2 g der Phenylverbindung wurden in Pyridin gelöst und mit 37 ccm Permanganatlösung — enthaltend 37 . $\frac{1}{21}$ $KMnO_4$ — allmählich versetzt, bis die Entfärbung des Permanganats aufhörte. Es wurde vom Braunstein abfiltriert und mit Essigsäure ein gelber Körper gefällt.

Ausbeute 1.2 g. Schmp. 119° (Zersetzung). Die oxydierende Sauerstoffmenge entsprach 2.8 Atom-Gew. auf 1 Mol.-Gew. der ursprünglichen Substanz. Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wie in Kalilauge und Ammoniak, wenig in Äther, sonst leicht löslich.

Nach dreimaligem Umfällen aus Eisessig zeigt sie den Schmp. 169°. Wurde sie in Alkohol gelöst, Wasser zugegeben und die kolloidale Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so zeigte der ausfallende Körper den Schmp. 198°.

Von dem höher schmelzenden Produkt wurden die Analysen ausgeführt.

0.1395 g Sbst.: 0.3612 g CO_2, 0.0594 g H_2O.
0.1944 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 753.5 mm).

$C_{22}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 70.54, H 4.85, N 7.50.
Gef. » 70.62, » 4.77, » 7.08.

Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung oxydierte die Phenylverbindung nicht.

Äthylierung der Phenylverbindung.

2 g Substanz wurden in absolutem Alkohol und der eben ausreichenden Menge Kalilauge 33 % (5 g) gelöst, 13.5 g Jodäthyl — dreifache Menge des zur Neutralisation von KOH Nötigen — zuge-

geben und 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die neutrale Flüssigkeit wurde stark eingeengt und dann in Wasser gegossen. Es fiel ein kompakter gelber Niederschlag. Schmelzpunkt (Zersetzung) 88°. Der Körper ist in gewöhnlichem Alkohol schwer löslich, daraus aber nicht umkrystallisierbar, sonst leicht löslich. Zur Reinigung wurde die Verbindung zweimal in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt und gewaschen. Schmelzpunkt konstant 104°.

0.1890 g Sbst.: 0.5440 g CO_2, 0.0995 g H_2O.
0.2047 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 770 mm).
0.0838 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 755 mm).
$C_{22}H_{16}N_2O_2 + 2C_2H_4$. Ber. C 78.73, H 6.10, N 7.09.
Gef. » 78.50, » 5.89, » 7.06, 7.11.

Bestimmung der Äthylgruppen nach Zeisel mittels Jodwasserstoffsäure — der etwas zu niedrige Wert ist wohl auf die unvollständige Abspaltung der an N gebundenen Äthylgruppen zurückzuführen [1]):

0.1890 g Sbst.: 0.1982 g AgJ.
Ber. C_2H_5 14.66.
Gef. » 12.97.
Für $C_{22}H_{15}N_2O_2 + 1C_2H_5$ berechnen sich die Werte:
C_2H_5 7.89, N 7.63.

Indigotin + Benzylmagnesiumchlorid.

In eine Lösung von 3 g Magnesium in 15.8 g Benzylchlorid und 60 ccm Äther wurden 8 g Indigo eingetragen. Die Reaktion trat wie bei dem entsprechenden Phenylprodukt sofort ein. Die weitere Behandlung war der oben angegebenen analog, nur mußte, da Dibenzyl schwer zu entfernen ist, länger (2 Stunden) mit Wasserdampf abgeblasen werden. Die alkoholisch-alkalische Lösung fluorescierte.

Ausbeute 5.8 g. Schmp. 169° (Dunkelfärbung). Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform wenig, sonst gut löslich. Umkrystallisiert wurde aus Aceton. Schmp. 182°.

0.1744 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.0773 g H_2O.
0.0650 g Sbst.: 0.0004 g Rückstand = 0.62 %.
0.1656 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 762 mm).
$C_{23}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 77.92, H 5.12, N 7.93.
Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. » 77.77, » 4.99, » 8.21.
Ohne » » » » » 77.28, » 4.96, » 8.17.

Indigotin + *p*-Magnesiumbromtoluol.

10 g *p*-Bromtoluol in 40 ccm Äther wurden mit 1.4 g Magnesium in Reaktion gebracht, die wie bei den früheren Versuchen durch

[1]) Vergl. H. Meyer, Konstitutionelle Ermittlung organischer Verbindungen.

Kochen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Der Indigo löste sich wiederum sofort unter Aufkochen, er wurde bis zum Aufhören der Reaktion eingetragen. Die verwandte Menge betrug 5 g. Bei der weiteren Bchandlung resultierte: 1. ein orangegelber Körper, 2. in dessen Filtrat mit Essigsäure gefällt, ein schwach gelb gefärbter, pulvriger Körper. 1. Ausbeute: 3.8 g, Schmp. (Zers.) 219°. 2. Ausbeute: sehr wenig, Schmp. 223—230° (Zers.). Der Körper 2) ist mit grüner Farbe in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Chloroform in der Wärme löslich. Durch seine Löslichkeit in Ammoniak und Fällbarkeit mit Säure aus dieser Lösung wird sein Säurecharakter bewiesen. Wie die Phenylsäure, als deren Homologes er wohl anzusehen ist, wurde er aus Chloroform umkrystallisiert und in schwach ammoniakalischer Lösung in das Silbersalz übergeführt. Die erhaltene Menge reichte jedoch nicht für eine Analyse aus.

Der rotgelbe Körper vom Schmp. 219° ist in Äther fast gar nicht, in Methylalkohol wenig, in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform in der Wärme löslich.

Die Verbindung wurde aus Alkohol und zum zweiten Male aus Aceton umkrystallisiert. Sie sah nun leuchtend gelb aus. Schmp. 239° (Zers.).

0.1933 g Sbst.: 0.5519 g CO_2, 0.0895 g H_2O.
0.1262 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 760 mm).
0.0484 g Sbst.: Rückstand = 0.

$C_{23}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 77.92, H 5.12, N 7.93.
Gef. » 77.87, » 5.18, » 7.94.

Indigotin + α-Magnesiumbromnaphthalin.

Die angewandten Mengen waren: 20 g α-Bromnaphthalin, 30 g absoluter Äther, 2.35 g Magnesium, 3.4 g Indigotin. Die Lösung des eingetragenen Indigos mit gelber Farbe unter starkem Aufkochen erfolgte wie bei den obigen Versuchen. Bei dem Abblasen mit Wasserdampf trat starke Blaufärbung auf, was auf Rückbildung von Indigo hindeutete. Mit Kohlensäure fiel aus der alkalisch-alkoholischen Lösung nichts, mit Essigsäure fiel die weiße Säure in geringer Menge.

Indigotin + Methylmagnesiumbromid.

In eine aus 20 g Methylbromid, 4.8 g Magnesium und 50 ccm absolutem Äther unter Eiskühlung hergestellte CH_3MgBr-Lösung wurden 5 g Indigo ($^1/_{10}$ der theoretischen Menge) allmählich eingetragen. Wie früher wurde die sofort auftretende Reaktion durch Kochen auf dem Wasserbad vervollständigt. Trotz vorsichtiger, langsamer Zersetzung mit Eis fand hierbei erhebliche Blaufärbung statt, die sich bei Zugabe der Essigsäure noch verstärkte. Aus der alkalisch-alko-

holischen Lösung war die Methylverbindung infolge ihrer leichten Lösbarkeit nicht wieder auszufällen; sie wurde deshalb auf zwei anderen Wegen isoliert.

1. Es wurde mit Aceton extrahiert (statt wie oben mit Alkohol + Kalilauge), eingeengt; mit Essigäther fiel in schlechter Ausbeute ein grünlichbrauner Körper mit dem Schmp. (Zers.) 209°.

2. Mit ziemlich viel Essigäther, in dem der Körper nur in der Hitze einigermaßen löslich ist, wurde längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, filtriert; mit Petroläther fiel in schlechter Ausbeute ein dunkelbrauner Körper. Schmp. 209°.

Die Verbindung fällt bei der Extraktion mit Alkohol durch Wasser sehr unrein aus. Sie ist wie die aromatischen, entsprechenden Körper mit rotbrauner Farbe in Alkohol, Aceton und auch in Äther löslich, in Wasser, Ligroin usw. unlöslich.

0.1840 g Sbst.: 0.4876 g CO_2, 0.0895 g H_2O.
0.1263 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 740 mm).
0.0644 g Sbst.: 0.0006 g Rückstand = 0.93 %.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 73.33, H 5.07, N 10.09.
Mit Berücks. d. Rückst. gef. » 72.95, » 5.49, » 9.69.
Ohne » » » » » 72.27, » 5.44, » 9.60.

Indigotin + Magnesiumbromäthyl.

4.3 g Magnesium wurden in 19.6 g Bromäthyl und 60 ccm absolutem Äther gelöst. 6.7 g Indigo ($^1/_7$ der Theorie) gingen unter heftiger Reaktion in Lösung. Ein Versuch, der hierbei unternommen wurde, nicht mit Alkohol + Kalilauge — nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung —, sondern mit Alkohol allein zu extrahieren und mit Wasser zu fällen, lieferte ein mit Indigo verunreinigtes Produkt. Es wurde deshalb wie früher mit möglichst wenig Alkohol uud Kalilauge und viel Wasser extrahiert. Der orangefarbene Körper wurde in guter Ausbeute, die weiße Säure in sehr geringer Menge erhalten.

Die rote Verbindung — Zersetzungspunkt 245° — wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Schmp. (Zers.) 245°.

0.1734 g Sbst.: 0.4676 g CO_2, 0.0823 g H_2O.
0.1692 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 763 mm).
0.0574 g Sbst.: 0.0002 g Rückstand = 0.35 %.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 73.92, H 5.52, N 9.61.
Mit Berücks. d. Rückst. gef. » 73.81, » 5.33, » 9.66.
Ohne » » » » » 73.55, » 5.31, » 9.63.

Oxydation mit Permanganat.

2 g der Äthylverbindung wurden in Pyridin gelöst, Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugegeben und vom Braunstein abfiltriert. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung fiel durch Zusatz von wenig Schwefelsäure ein hellgelber Körper, der nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs, dann mit Wasser gewaschen wurde.

Schmp. (Zers.) 105°.

Die Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser unlöslich, nicht umkrystallisierbar. Sie wurde in Alkohol gelöst, filtriert und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt; sie fiel flockig, etwas dunkler als das erste Mal.

Schmp. 111°.

0.1864 g Sbst.: 0.4537 g CO_2, 0.0933 g H_2O.

0.1522 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 66.21, H 5.56, N 8.61.

Gef. » 66.38, » 5.60, » 8.64.

Acetylierung mit Eisessig und Anhydrid.

2 g der Äthylverbindung wurden in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben mit Eisessig und 10% Essigsäureanhydrid gelöst und gekocht. Nach einiger Zeit schlug die rotbraune Farbe der Lösung in Bordeauxrot, dann in Braun um. Nach 5 Stunden wurde erkalten gelassen, in Wasser gegossen und die kolloidale Lösung mit wenig Ammoniak niedergeschlagen. Dunkelgrüner Körper.

Schmp. (Zers.) 114°.

Die in gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung wurde zur Reinigung in Alkohol gelöst. Nach dem Filtrieren wurde Wasser zugegeben. Einige Tropfen Ammoniak bewirken allmähliche Fällung.

Schmp. (Zers.) 178—179°.

Wie das Oxydationsprodukt ist auch dieser Körper viel leichter als die entsprechenden aromatischen Verbindungen löslich.

0.1577 g Sbst.: 0.4344 g CO_2, 0.0780 g H_2O.

0.1306 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{38}H_{32}O_4N_4$. Ber. C 74.95, H 5.30, N 9.23.

Gef. » 75.13, » 5.53, » 9.27.

Äthylierung der Äthylverbindung.

2 g Substanz wurden in absolutem Alkohol und 5 g Kalilauge (33%) gelöst und 14 g Jodäthyl (3-fache Menge des zur Neutralisation Gebrauchten) nach und nach zugegeben, nach 8-stündigem Kochen auf dem Wasserbad wurde der Alkohol größtenteils abdestil-

liert, die tiefrote Lösung in Wasser gegossen, worauf der Körper dunkelgrün ausfiel.

Das Produkt wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen.

Schmp. 95.5°.
0.1551 g Sbst.: 0.4298 g CO_2, 0.0955 g H_2O.
0.1613 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 740 mm).
$C_{22}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 75.80, H 6.95, N 8.06.
Gef. » 75.58, » 6.89, » 8.14.

Indigotin + Propylmagnesiumbromid.

Zu einer aus 15 g Propylbromid, 2.93 g Magnesium und 60 ccm Äther hergestellten Lösung wurden unter Kühlung 4 g Indigo — $^1/_8$ der Theorie — zugegeben. Reaktion und weitere Verarbeitung wie oben; nur wurde nicht mit Wasser, sondern mit Eis zersetzt. Ausbeute: 4.6 g. Schmp. (Zers.) 217°. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol sah der Körper gelb aus.

Schmp. 222°.
0.1786 g Sbst.: 0.4845 g CO_2, 0.0934 g H_2O.
0.1653 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 777 mm).
$C_{19}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 74.45, H 5.92, N 9.17.
Mit Berücks. d. Rückst. gef. » 74.40, » 5.88, » 9.07.
Ohne » » » » » 73.98, » 5.85, » 9.02.
0.1751 g Sbst.: 0.0010 g Rückstand = 0.57%.

Indigotin + Isobutylmagnesiumbromid.

2.7 g Magnesium wurden in 15 g Isobutylbromid und 60 ccm absolutem Äther gelöst und 3.6 g Indigo, der momentan gelöst wurde, eingetragen. Wie oben wurde im weiteren verfahren, mit Kohlensäure fiel das Butylprodukt rotbraun aus. Schmp. (Zers.) 209°. Umkrystallisiert wurde der Körper, der bedeutend schwerer löslich ist, als die Äthylverbindung, aus absolutem Alkohol, mit dem der Körper längere Zeit am Rückflußkühler gekocht werden mußte.

Schmp. 220°.
0.1862 g Sbst.: 0.5096 g CO_2, 0.1078 g H_2O.
0.1811 » » 13.1 ccm N (18°, 777 mm).
Kein Rückstand.
$C_{20}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 74.94, H 6.30, N 8.77.
Gef. » 74.64, » 6.48, » 8.56.

Indigotin + Isoamylmagnesiumbromid.

3.2 g Magnesium wurden in 20 g Isoamylbromid und 60 ccm absolutem Äther gelöst. 4.3 g Indigo ($^1/_8$ der Theorie) gingen unter Aufkochen der Flüssigkeit in Lösung. Nach dem Kochen auf dem

Wasserbade (s. o.) und Abdestillieren des Äthers wurde mit Eis und darauf mit Essigsäure versetzt. Aus dem Extrakte mit Wasser, Alkohol und etwas Kalilauge fiel durch CO_2 ein gelber Körper. Schmp. (Zers.) 208°. Das Filtrat gab mit Essigsäure einen schwach gefärbten, weißen Körper — 0.7 g — von Schmp. 148°. Daß diese Verbindung nur beim Amylprodukt erhalten werden konnte und es nicht gelang, z. B. die entsprechende Äthylverbindung zu gewinnen, ist wohl auf die große Löslichkeit der betreffenden aliphatischen Produkte zurückzuführen. Wenigstens nimmt die Löslichkeit der roten Verbindungen vom Methyl zum Amyl ab.

I. Der rote Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 211°.

0.1764 g Sbst.: 0.4843 g CO_2, 0.1041 g H_2O.
0.1442 » » 10.3 ccm N (18°, 768 mm).
0.0520 » » 0.0003 g Rückstand = 0.58 %.

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 75.39, H 6.64, N 8.41.
Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. » 75.30, » 6.64, » 8.41.
Ohne » » » » » 74.88, » 6.60, » 8.36.

II. Der weiße Körper wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform umkrystallisiert, der nunmehr rein weiße, staubförmige Körper in Wasser aufgeschlämmt, mit wenigen Tropfen Ammoniak in der Kälte gelöst, tropfenweise Silbernitrat zugegeben und schließlich zur vollständigen Fällung mit Salpetersäure versetzt. Das weiße Silbersalz wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Schmp. 207° (Aufschäumen.)

0.1615 g Sbst.: 0.3247 g CO_2, 0.0383 g Ag, 0.0713 g H_2O.
$C_{21}H_{23}N_2O_3Ag$. Ber. C 54.88, H 5.05, Ag 23.51.
Gef. » 54.83, » 4.94, » 23.72.

Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl im Überschuß und in der Wärme

auf A) Indigotin,
„ B) α-Methylindol,
„ C) p-Dimethylaminobenzaldehyd,
„ D) p-Dimethylaminobenzoesäure.

A) Indigo + Äthylmagnesiumbromid.

Zu einer Lösung von 4.3 g Magnesium in 19.6 g Bromäthyl und 60 ccm absolutem Äther wurden 4.4 g Indigotin — $^1/_{10}$ der Theorie — zugegeben. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde die Magnesiumverbindung 6 Stunden im Ölbade auf 100° erhitzt. Trotz vorsichtigen Zersetzens mit Eis bildete sich hierbei Indigo zurück, der durch die

Färbung mit Hydrosulfit nachgewiesen wurde. (Beim Eintragen des Indigos in die ätherische Lösung war die Blaufärbung vollständig verschwunden.)

B) Methylindol + Magnesiumbrombenzol.

α-Methylindol, das zu einer Lösung von 1.5 g Magnesium in 10 g Brombenzol und 30 ccm absolutem Äther hinzugefügt wurde, ging unter schwachem Aufkochen der Flüssigkeit — eine Art Salzbildung? — in Lösung. Nach dem Zersetzen und Abtreiben des Diphenyls wurde mit Äther aufgenommen; als dieser verdunstet wurde, resultierten die weißen, blättrigen Krystalle des Ausgangsproduktes, das durch den Schmelzpunkt identifiziert wurde.

C) Versuche mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd.

1. Nach der Vorschrift von L. Sachs[1]) wurde aus 6 g Dimethylaminobenzaldehyd das Äthyl-4-dimethylaminophenylcarbinol, $(CH_3)_2 N.C_6H_4 CH(OH)C_2H_5$, hergestellt. Für die Magnesiumbromäthyllösung waren die verwandten Mengen: 2.2 g Magnesium, 10 g Bromäthyl, 50 ccm absoluter Äther. Im Vakuum destilliert lieferte das Carbinol unter Wasserabspaltung Propen-1-yl-4-Dimethylaminobenzol, $(CH_3)_2 N.C_6H_4 CH:CH.CH_3$. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff ging unter einem Druck von 10 mm bei 140° als Öl über, das in der Vorlage sofort erstarrte; er wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 48°.

3.2 g (1/4 der Theorie) dieses sauerstofffreien Körpers wurden, in Äther + Benzol gelöst, in eine Lösung von 1.9 g Magnesium in 12.5 g Brombenzol und 50 ccm absolutem Äther eingetragen, ohne daß eine sichtbare Reaktion eintrat. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde die graugrüne Masse, vor Feuchtigkeit geschützt, im Ölbade erhitzt. Bei 110° trat Entwicklung von Äther auf. Die Temperatur wurde 8 Stunden auf 130° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich ein dunkelbraunes Öl ab. Nach dem Abblasen des Diphenyls blieb in geringer Menge ein brauner, harziger Rückstand, der sich in Äther nicht löste und der nicht weiter zu verarbeiten war.

2. Es wurde nun ein entsprechender Versuch mit 4-Dimethylaminostilben unternommen. Zu diesem Zwecke stellte ich nach der zitierten Vorschrift von L. Sachs aus 6 g Aldehyd, 2.6 g Magnesium, 13.3 g Benzylchlorid und 30 ccm absolutem Äther das Carbinol, $(CH_3)_2 NC_6H_4 CH(OH)CH_2C_6H_5$, her. Dieses lieferte im Vakuum unter einem Drucke von 10 mm destilliert das gewünschte Stilben, das bei 251—252° (korr.) übergeht und in der Vorlage sogleich erstarrt. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

[1]) Dissertation 1905.

a) 1.9 g Magnesium wurden in 8.4 g Bromäthyl und 50 ccm absolutem Äther gelöst und 4.3 g ($^1/_4$ der Theorie) des Stilbens, in Äther abs. und Benzol gelöst, zugegeben. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Ölbade erhitzt. Bei 105° trat Ätherentwicklung, bei 120° Rotfärbung der ganzen Masse ein. Nach mehreren Stunden wurde erkalten gelassen und mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die rote, harzige Masse lieferte mit Chloroform extrahiert einen blaßroten Körper. Schmp. 121°. (Schmp. des Stilbens 147—148°.) Die Analyse des in schlechter Ausbeute gewonnenen Körpers ließ unentschieden, ob der gesuchte Körper a)

$$(CH_3)_2 N C_6 H_4 CH_2 CH(C_6 H_5)(C_2 H_5)$$

oder das Ausgangsprodukt b) vorliegt.

0.2226 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 754 mm).
Ber. N 6.29 (für b), N 5.55 (für a).
Gef. » 5.78.

b) Das Stilbenderivat wurde, um eventuell das 4-Dimethylaminobenzyl-diphenylmethan, $(CH_3)_2 N C_6 H_4 CH_2 CH(C_6 H_5)_2$, herzustellen, in eine Magnesiumbrombenzollösung eingetragen. Es trat keine Reaktion ein.

Wurde im Ölbade 6 Stunden auf 117° erhitzt, so wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

War dagegen die Temperatur 130°, so färbte sich die Masse rot; nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure wurde mit Chloroform extrahiert, dieses verdampft, das zurückbleibende rote Harz fiel aus absolutem Alkohol unverändert wieder aus. Mit Pikrinsäure entstand ein schnell verharzendes Produkt.

c) Das 4-Dimethylaminostilben wurde in Äther + Benzol gelöst und zu einer Lösung von $MgCl.CH_2 C_6 H_5$ in 60 ccm Äther absolut zugegeben. Die Mengen waren: 2.2 g Magnesium, 11.3 g Benzylchlorid, 5 g Stilben ($^1/_4$ der Theorie). Es wurde im Ölbade 5 Stunden auf 145° erhitzt. Nach dem Zersetzen fiel ein weißer Körper, der mit Chloroform aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert wurde. Durch den Schmelzpunkt 147° erwies er sich als das Ausgangsprodukt. Die erwartete Verbindung $(CH_3)_2 N C_6 H_4 CH_2 (C_6 H_5 CH_2)_2$ hat den Schmelzpunkt 82°[1]).

Nach diesen Versuchen zu urteilen, scheint eine Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, resp. die intermediäre Bildung dieser Körper bei Ersatz des Aldehydsauerstoffes durch zwei Alkylgruppen (vergl. L. Sachs) nicht stattzufinden.

[1]) Vergl. Michaelis, Dissertation 1906.

3. Nach Steinert[1]) wurde Phenyl-4-dimethylaminophenyl-carbinol aus 0.9 g Magnesium, 6 g Brombenzol, 30 ccm absolutem Äther, 4 g Aldehyd hergestellt. Schmp. 63°.

Nach dem Umkrystallisieren aus Äther Schmp. 69°.

1.8 g dieses Carbinols wurde, in Äther + Benzol gelöst, zu einer Lösung von 0.8 g Magnesium in 3.4 g Bromäthyl und 30 ccm Äther absolut zugegeben. Unter Aufkochen des Äthers schied sich ein gelber Körper ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde 8 Stunden im Ölbade bei 120° erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure fiel ein braunes, in Äther unlösliches Harz. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser nachgewaschen; das Harz wurde in Eisessig gelöst und gab mit alkoholischer Pikrinsäurelösung keinen Niederschlag.

Das gesuchte *p*-Dimethylaminotriphenylmethan entstand also nicht.

Die angewandte Menge des Carbinols war $^1/_4$ der Theorie.

D. *p*-Dimethylaminobenzoesäure + Magnesiumbromäthyl.

2.9 g Magnesium wurden in 13 g Bromäthyl und 50 ccm absolutem Äther gelöst und 3.3 g der Säure = $^1/_6$ der theoretischen Menge — eingetragen. Unter Aufschäumen trat Lösung ein. Es wurde $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht, wobei sich ein weißes Produkt ausschied. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die graue Masse, durch ein Chlorcalciumrohr vor Feuchtigkeit geschützt, im Ölbade längere Zeit auf 120° erhitzt. Bei 110° entwickelte sich Äther. Die Masse färbte sich am Rande rotgelb und blieb im übrigen unverändert. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich ein rotbraunes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Dieser ließ nach dem Verdampfen die Substanz wieder als Öl zurück. Aus seiner alkoholischen Lösung fiel durch alkoholische Pikrinsäurelösung ein dunkelgelbes Pikrat aus. Schmelzpunkt 136°.

Umkrystallisationsversuche gaben ein harziges Produkt. Es wurde deshalb in Benzol gelöst, dem Ligroin zugesetzt wurde, und mit der Zugabe von Ligroin fortgefahren, bis in der Wärme Trübung eintrat. Das Pikrat krystallisierte langsam aus und wurde nach dem Abfiltrieren mit Ligroin gewaschen. Schmp. 159°.

Ausbeute: ca. 2 g.

0.1963 g Sbst.: 0.3989 g CO_2, 0.1126 g H_2O.

0.1828 g Sbst.: 20.0 ccm N (18°, 771 mm)

$(CH_3)_2NC_6H_4C(OH)(C_2H_5)_2 + C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52.25, H 5.54, N 12.87.

$(CH_3)_2NC_6H_4C(C_2H_5)_3 + C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 56.20, H 6.29, N 12.53.

Gef. » 55.42, » 6.42, » 12.86.

[1]) Dissertation 1904.

Die Substanz wurde bei der C.H-Bestimmung mit feinem Kupferoxyd gemischt und auf eine große Strecke verteilt, um das Verpuffen möglichst zu vereiteln.

Um die Base aus dem Pikrat zu gewinnen, wurden 1.5 g des Salzes in Wasser aufgeschlämmt und die dreifache Menge berechneter Soda in heißer Lösung zugegeben. Die gelbe Lösung wurde ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde. Aber auch das salzsaure Salz konnte trotz mehrtägigem Stehenlassen über Kali nicht zum Erstarren gebracht werden.

Platindoppelsalz.

Die angewandten Mengen des Äthylmagnesiumbromids und der Säure waren dieselben wie bei dem ersten Versuche. Nur wurde im Ölbade die Temperatur auf 125° gesteigert, wobei sich die ganze Masse rot färbte. Nach dem Zersetzen wurde wie früher ausgeäthert, und da die rote Farbe nicht in den Äther überging, darnach mit Chloroform ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterließ ca. 1.5 g eines schwach gelb gefärbten, anisartig riechenden Öls. Dasselbe Öl gab die Chloroformlösung in geringer Menge beim Eindampfen. Namentlich beim Erwärmen des Produkts ist der Geruch intensiv.

0.5 g des Öls wurden mit konzentrierter Salzsäure versetzt und tropfenweise Platinchlorid zugegeben. Der gelbe Niederschlag ist zuerst klebrig; wird aber beim Reiben mit einem Glasstabe und bei Anwesenheit einer genügenden Menge Salzsäure bald feinpulvrig. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser, dann mit Äther gewaschen. Der Körper ist amorph und hellgelb.

Ausbeute: 0.66 g. Schmp. 195°.

0.4 g wurden aus verdünntem Alkohol und verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Rotgelbe, krystallinische Blättchen. Gewaschen wurde mit Äther, vorher mit Wasser.

Ausbeute: 0.3 g. Schmp. 195°.

0.2232 g Sbst.: 0.3404 g CO_2, 0.1196 g H_2O.
0.1372 g Sbst.: 0.0315 g Pt.

$[(CH_3)_2NC_6H_4C(C_2H_5)_3]_2H_2PtCl_6$.
$C_{30}H_{52}N_2PtCl_6$. Ber. C 42.45, H 6.18, Pt 22.97.
Gef. » 41.60, » 5.99, » 22.96.

Für $[(CH_3)_2NC_6H_4C(C_2H_5)_2OH]_2H_2PtCl_6$ sind die Werte:
C 37.87, H 5.38, Pt 23.64.

Das Salz war schwer verbrennlich und schied viel Kohle ab, die auch bei langem Glühen im O-Strom nicht ganz zu beseitigen war. Darauf ist wohl der zu niedrige Wert von C zurückzuführen.

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf arsenige Säure.

2.4 g Magnesium ($^1/_{10}$ Mol.-Gew.) wurden in 15.7 g Brombenzol ($^1/_{10}$ Mol-Gew.) und 30 ccm Äther gelöst und 4.9 g As_2O_3 ($^1/_{40}$ Mol.-Gew.) in fester Form eingetragen. Die Säure geht unter Aufkochen des Kolbeninhalts in Lösung; nach kurzer Zeit fällt die dem Anschein nach krystallinische Magnesiumverbindung aus.

1. Wurde nun $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht, ein Teil des Äthers abgedampft, vorsichtig mit Wasser, dann Essigsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedunstet, so blieb ein öliges Produkt zurück, das nach mehreren Tagen ziemlich fest wurde. Es wurde auf Ton gestrichen. Schmp. 90—91°. Umkrystallisiert wurde es aus Äther, der stark eingedunstet werden mußte, um die leicht lösliche Verbindung zu erhalten. Schmp. 90—91°. (Beilstein 91—92°.) Weiße Nadeln. Der Schmelzpunkt stimmt annähernd auf das Oxyd

$$(C_6H_5)_2As—O—As(C_6H_5)_2.$$

Ausbeute: 0.9 g. Der Körper ist sehr leicht in Alkohol, auch Methylalkohol usw. löslich. Das Rohprodukt greift namentlich beim Erwärmen die Schleimhäute heftig an. Die reine Substanz hat diese Eigenschaft nicht mehr.

0.1586 g Sbst.: 0.3536 g CO_2, 0.0618 g H_2O.
0.2900 g Sbst.: 0.1887 g As_2S_5.

$(C_6H_5)_4As_2O$. Ber. C 60.74, H 4.25, As 31.63.
Gef. » 60.80, » 4.33, » 31.45.

2. Wurde nach dem Eintragen der Säure 3 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Äther abdestilliert, mit Wasser zersetzt und essigsauer gemacht, so blieb ein weißer Körper ungelöst. Nach dem Abblasen des Diphenyls sieht der Kolbeninhalt ziemlich klar aus. Auf dem Grund hat sich ein dunkles, schwer bewegliches Öl abgesetzt, das mit wenig fester Substanz — wohl unangegriffenes Trioxyd — vermengt ist. Es wurde sodann mit Äther ausgeschüttelt, dieser abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedunstet. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 61.5°. Die Substanz wurde, um eine geringe ölige Verunreinigung zu entfernen, auf Ton gestrichen.

Umkrystallisiert wurde zweimal aus wenig Alkohol, in dem der Körper nur in der Wärme gut löslich ist, und mit diesem ausgewaschen.

Glänzende, seidige Nadeln, in Äther sehr leicht, in Chloroform usw. ebenfalls gut löslich. Schmp. 60.5°. (Beilstein 58—59°.)

Ausbeute 2.7 g. Schmelzpunkt und Eigenschaften weisen auf Triphenylarsin.

0.1808 g Sbst.: 0.4670 g CO_2, 0.0810 g H_2O.

$AsC_{18}H_{15}$. Ber. C 70.56, H 4.94.
Gef. » 70.44, » 5.01.

As_2O_3 + Magnesiumbenzylchlorid.

Zu einer Lösung von 1.6 g Magnesium ($^1/_{15}$ Mol.-Gew.) in 8.4 g Benzylchlorid und 30 ccm absolutem Äther zugegeben, reagiert das Arsentrioxyd sofort (3.2 g = $^1/_{60}$ Mol.-Gew.).

Es wurde drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Äther abdestilliert, mit Wasser und Essigsäure zersetzt, Dibenzyl 3 Stunden lang fast bis zum völligen Verschwinden des Geruchs abgeblasen. Beim Erkalten krystallisieren lange, glänzende Nadeln aus, die in Äther fast unlöslich sind und nach dem Filtrieren mit viel Äther gewaschen wurden, um etwa noch vorhandenes Dibenzyl zu entfernen.

Ausbeute: 2 g. Schmp. 214°.

Umkrystallisiert aus Alkohol, fiel die Verbindung in glänzenden Blättchen. Schmp. 215—216°.

Nach dem Analysenergebnis zu urteilen, liegt vielleicht eine Verbindung der Konstitution

$$(C_6H_5.CH_2)_2As.OH + H_2O$$

vor.

0.1728 g Sbst.: 0.3644 g CO_2, 0.0871 g H_2O.
0.2055 g Sbst.: 0.4364 g CO_2, 0.0983 g H_2O.

$(C_6H_5CH_2)_2As.OH + H_2O$. Ber. C 57.51, H 5.86.
Gef. » 57.51, » 5.64.
» » 57.92, » 5.35.
$(C_6H_5CH_2)_4As_2O$. Ber. C 63.37, H 5.32.

Es sei hier erwähnt, daß As_2O_3 auch mit Magnesiumisoamylbromid in Reaktion trat und wie oben verarbeitet wurde. In die ätherische Schicht trat aber auch unangegriffenes Amylbromid ein. Das aus dem Äther erhaltene Öl wurde destilliert. Der Siedepunkt stieg stetig von 140—210°. Deutlich trat hierbei Zersetzung ein. In der Vorlage schied sich in sehr geringer Menge, die weitere Untersuchung nicht erlaubte, ein weißer, amorpher Körper ab.

As_2O_3 + $C_6H_4(CH_3)MgBr$.

9 g *p*-Bromtoluol, 30 ccm absoluter Äther wurden mit einer Spur Jodmethyl und 1.3 g Magnesium versetzt. 2.5 g arsenige Säure riefen sofort Reaktion hervor. Die weitere Behandlung entspricht der des Triphenylarsins. Es wurden kleine, warzenförmig angeordnete Krystalle aus Äther erhalten.

Ausbeute 1.6 g. Schmp. 146°.

Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol. Schmp. 146°.

0.1309 g Sbst.: 0.3469 g CO_2, 0.0683 g H_2O.

$AsC_{21}H_{21}$. Ber. C 72.38, H 6.08.

Gef. » 72.28, » 5.84.

Ein Versuch, das dem Diphenylarsenoxyd entsprechende Ditolylprodukt zu gewinnen, indem nicht auf dem Wasserbad gekocht und nicht mit Wasserdampf abgeblasen wurde, lieferte nur Tritolylarsin.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Geh. Regierungsrat Prof. Dr. E. Fischer für das wohlwollende Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Ganz besonders danke ich Hrn. Prof. Dr. F. Sachs für die Anregung zu dieser Arbeit und die stete Förderung, die er mir dabei zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich, Hans Kantorowicz, jüdischer Religion, Sohn des früheren Kaufmanns, jetzigen Rentners Berthold Kantorowicz, bin in Posen am 31. Mai 1885 geboren. Dort besuchte ich von Oktober 1891 bis Ostern 1895 das Kgl. Friedrich-Wilhelms-Gymnasium, nach der Übersiedlung nach Berlin hier von Ostern 1895 ab das Kgl. Wilhelms-Gymnasium, das ich Michaelis 1903 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich bezog die Universität Berlin, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Juni 1906 bestand ich hier das praktische, im November das mündliche Verbandsexamen.

Meine Dissertation begann ich November 1906 und beendete sie im März 1908. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

Blasius, Diels, Fischer, Gabriel, Harries, van't Hoff, v. Ihering, Pschorr, Riehl, Sachs, Stock, Warburg, Wichelhaus.

Allen diesen Herren bin ich für die erhaltene Förderung meines Studiums zu Dank verpflichtet.